Ueber

Derivate und Reactionen

des

Tetramethyldiamidobenzophenons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

MORIZ NATHANSOHN.

Uster-Zürich
Druck von A. Diggelmann
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0152

Ueber

Derivate und Reactionen

des

Tetramethyldiamidobenzophenons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

MORIZ NATHANSOHN.

Uster-Zürich
Druck von A. Diggelmar
1889.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. VICTOR MERZ

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich im Laufe des Winter- und Sommersemesters 1887/88 ausgeführt.

Ich erlaube mir an dieser Stelle **Herrn Professor Dr. V. Merz** meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die er mir in Rath und That zu Theil werden liess.

Ueber Derivate und Reactionen des Tetramethyldiamidobenzophenons.

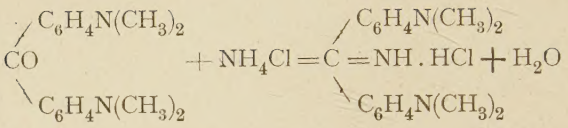
Das Tetramethyldiamidobenzophenon wurde zuerst im Jahre 1876 von *Michler* (Ber. IX, 716) durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ in eine abgewogene Menge Dimethylanilin dargestellt:

$$COCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = CO\begin{<}{}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}\end{>} + 2HCl$$

Einige Jahre später begann der neue Körper bereits eine bedeutende Rolle zu spielen, indem er von der Bad. Anilin- und Sodafabrik fabrikmässig dargestellt und zur Erzeugung verschiedener Farbstoffe verwendet wurde. Es war daher von grossem Interesse in das Studium dieses Körpers näher einzugehen.

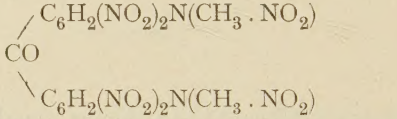
Münchmeyer (Ber. XX, 510) hatte das Verhalten von Hydroxylamin und Phenylhydrazin zum Keton untersucht; doch gelang es ihm nur das Tetramethyldiamidobenzophenon mit Hydroxylamin zu verbinden, während *Ziegler* (Ber. XX, 1111a) es auch mit Phenylhydrazin condensiren konnte.

Fehrmann (Ber. XX, 2844) beschäftigte sich mit dem aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon nach D. R. P. 29060 erhaltenen Auramin, das sich beim Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Theile Tetramethyldiamidobenzophenon, Salmiak und Chlorzink bildet;



und gelangte durch seine Arbeiten zu dem auch von *Graebe* (Moniteur scientifique, Mai 1887) erhaltenen Resultat.

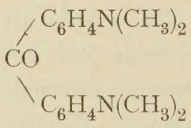
Rhomburg (Ber. XX, 629 R) stellte durch Kochen des Ketons mit Salpetersäure Tetranitrodimethyldinitroamidobenzophenon dar:



welcher Körper von *Baither* auch durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf das Tetramethyldiamidothiobenzophenon erhalten wurde.

Da über andere Derivate und Reactionsverhältnisse des Tetramethyldiamidobenzophenons, das in der Industrie eine so bedeutende Rolle spielt, noch nichts bekannt geworden war, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. *Merz* die wünschenswerthe einlässlichere Untersuchung übernommen und theile nun die Resultate derselben mit.

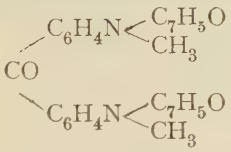
Tetramethyldiamidobenzophenon.



Das aus der chemischen Industrie bezogene Präparat bildete eine aus blaugrünen Blättchen bestehende Masse. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol war die Färbung verschwunden und die Blättchen besassen, wie *Graebe* angibt, eine glänzende weisse Farbe mit einem Stich in's Gelbliche. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 172—173° C.

Die basischen Eigenschaften des Ketons hat *Fehrmann* durch die Darstellung einiger Salze genügsam charakterisirt, wesshalb ich sofort zu weiteren Reactionsverhältnissen dieses Körpers überging und sein Verhalten zu Benzoylchlorid untersuchte.

Di-benzoylmethylamido-benzophenon[1])



Ungefähr gleiche Theile Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzoylchlorid wurden in einem Kolben vermischt und im Oelbade auf 190° C. erhitzt. Das Gemisch färbte sich Anfangs blau, beim Erwärmen wurde es grün und nahm schliesslich beim anhaltenden Erhitzen auf 190° C. eine dunkelrothe Farbe an. Hiebei entwich ein Gas, welches sich leicht entzünden liess und mit grüngesäumter Flamme brannte, was auf Chlormethyl deutete. Nach circa drei Stunden hörte die Gasentwicklung auf und trat ruhiger Fluss ein. Die rothe, glasastig erstartte Masse wurde gepulvert, zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorides mit kohlensaurem Natron behandelt und der erhaltene schwach braun gefärbte Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Beim Stehen schieden sich aus dieser Lösung kleine, hellbraune Blättchen ab. Die zu deren Entfärbung mit Thierkohle in weingeistiger Lösung vorgenommenen Versuche misslangen, wesshalb der Körper ohne Weiteres mehrmals aus

[1]) Es war zu muthmassen, dass das Tetramethyldiamidobenzophenon und Chlorbenzoyl in ähnlicher Weise auf einander einwirken würden, wie letzteres und das Dimethylanilin, also unter Austritt von Methylgruppen als Chlormethyl in Tausch gegen Benzoylradicale. *Michler* gibt zwar an (Ber. IX, 1901), dass er beim Erwärmen des Dimethylanilin mit Chlorbenzoyl ein am aromatischen Kern dibenzoylirtes Dimethylanilin erhalten habe. *Hess* (Ber. XVIII, 685) aber beobachtete unter gleichen Umständen die Entwicklung von Chlormethyl und Bildung nur allein des Methylbenzanilids. Ich habe die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin gleichfalls untersucht und kann die Angaben von *Hess* durchaus bestätigen.

Weingeist umkrystallisirt wurde, wodurch ich lichtbräunliche Blättchen vom const. Schmelzpunkt 102° C. erhielt.

Die mit der bei 100° C. getrockneten Substanz ausgeführte Analyse stimmte auf die erwartete Formel.

0,1690 gr. Substanz lieferten:

0,4835 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1318 gr. Kohlenstoff, 0,0852 gr. Wasser, entspr. 0,0094 gr. Wasserstoff.

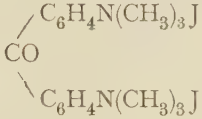
	Berechnet		Gefunden
C_{29}	348	77,67	77,98 pCt.
H_{24}	24	5,36	5,56 „
N_2	28	6,25	— „
O_3	48	10,72	— „
	448	100,00	

Die Dibenzoylverbindung löst sich ein wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. In heissem Benzol ist sie schwer löslich, in Aether und Wasser fast ganz unlöslich.

Bei der Anwendung eines Ueberschusses von Benzoylchlorid erhielt ich dieselbe Verbindung, welche weder mit Säuren noch mit Lauge verseift werden konnte, indem auf dem Wasserbade die Verbindung nicht angegriffen wurde und beim Erhitzen im Rohre auf 150—250° eine dunkle harzige Substanz entstand.

Ich versuchte auch die Acetylverbindung des Tetramethyldiamidobenzophenons darzustellen. Die Versuche mit der berechneten, wie mit der überschüssigen Menge Chloracetyl liessen durch das Entweichen von Chlormethyl erkennen, dass eine Reaction vor sich gehe; es entstand eine dunkle, schwer krystallisirende Substanz, deren genügende Reinigung nicht gelungen ist.

Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzophenons.



Ich habe das Tetramethyldiamidobenzophenon mit stark überschüssigem Jodmethyl und Holzgeist unter Verschluss vier Stunden auf 110—120° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war im Rohre nur einige gleichmässige Flüssigkeit von brauner Farbe zu sehen. Da das Rohr einen sehr grossen Druck enthielt, so ist es zweckmässig, dasselbe in einer Kältemischung zu öffnen.

In der Kältemischung hatten sich übrigens reichlich hellbraune und gelbe Blättchen ausgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol übereinstimmend immer heller wurden und sich schliesslich als eine gleichartige lichtgelbliche Substanz vom constanten Schmelzpunkte 105° C. erwiesen. Krystalle derselben Art lieferte auch die Mutterlauge von der Krystallisation in der Kältemischung.

Die Analyse der bei 90° getrockneten Verbindung stimmte auf das zu erwartende Jodmethylat.

0,2180 gr. Substanz lieferten:

0,3290 gr. Kohlensäure, entspr. 0,0897 gr. Kohlenstoff, 0,0985 gr. Wasser, entspr. 0,0109 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden	
C_{19}	228	41,30	41,14	pCt.
H_{26}	26	4,71	5,00	,,
O	16	2,90	—	,,
N_2	28	5,07	—	,,
J_2	254	46,02	—	,,
	552	100,00		

Das Jodmethlyat ist in kaltem Alkohol und Wasser wenig, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich. In Benzol löst es sich spärlich und in Aether noch viel weniger.

Beim Erhitzen des Jodmethylates für sich auf 150° C., destillirt Jodmethyl über und es hinterbleibt eine schwach braun gefärbte Substanz, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als das Tetramethyldiamidobenzophenon erwies, indem die schönen, fast weissen Blättchen gegen 172° C. schmolzen.

Beim Digeriren einer wässerigen Lösung des Jodmethylates auf dem Wasserbade mit frisch gefälltem Silberoxyd bildet sich gelbes Jodsilber.

Die von demselben abfiltrirte Lösung enthielt somit sehr wahrscheinlich folgende Ammoniumverbindung

$$\begin{matrix} & C_6H_4N(CH_3)_3OH \\ CO & \\ & C_6H_4N(CH_3)_3OH \end{matrix}$$

Um diese Substanz rein zu erhalten, wurde ihre wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der hellbraune, krystallinische, an der Luft leicht zerfliessliche Rückstand aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Dabei schieden sich zwar beim Erkalten gelbe Blättchen ab; allein schon beim Filtriren veränderten sich dieselben, indem sie dunkel wurden und zerflossen.

Das aus der salzsauren wässrigen, wie alkoholischen Lösung mit Platinchlorid gefällte braune, blättrig-krystallinische Doppelsalz veränderte sich sehr rasch beim Filtriren unter totaler Zersetzung. Die salzsaure Verbindung konnte nur als braune zähe Substanz erhalten werden.

Reduction des Ketons mit Natriumamalgam.

Tetramethyldiamidobenzhydrol.

$$\begin{matrix} & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CH.OH & \\ & C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

W. Michler und *Ch. Dupertius* haben die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Keton untersucht und geben in

ihrem Berichte (Ber. IX, 1899) an, dass die durch Reduction des Ketons mit Natriumamalgam erhaltene Verbindung wahrscheinlich das entsprechende Benzhydrol sei, ohne dieselbe analysirt zu haben. Ich habe dasselbe nach der von ihnen gemachten Angabe nochmals dargestellt und ihre Annahme durch die Analyse bestätigt gefunden.

1 Thl. Tetramethyldiamidobenzophenon wurde in einer reichlichen Menge heissen Alkohols gelöst und sodann einige Stunden hindurch mit 8 Thln. 3 % Natriumamalgam, das ich allmälig zusetzte, erhitzt. Hiebei ging die Anfangs dunkelgelbe Färbung der Lösung nach und nach in hellgelb über. Die vom ausgeschiedenen Quecksilber getrennte Flüssigkeit wurde zur Trockene eingedampft, wobei ein schwach gelb gefärbter, dichter Rückstand zurückblieb. Ich habe diesen mit Wasser ausgezogen, zerrührt und die ungelöste Substanz so lange durch Decantation gewaschen, bis sich im Filtrate keine alkalische Reaction mehr zeigte. Das auf diese Weise erhaltene fast farblose, amorph aussehende Hydrol wurde in Aether gelöst, durch freiwilliges Abdunsten auskrystallisirt und dann nach gleichem Verfahren umkrystallisirt. Ich erhielt sowohl aus Aether wie auch aus Benzol schön ausgebildete, farblose Prismen vom triklinen System, die übereinstimmend mit der Angabe *Michler's* bei 96° C. constant schmolzen.

Die mit der exsiccatortrockenen Substanz vorgenommene Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2005 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung:

0,5559 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1516 gr. Kohlenstoff und 0,1476 gr. Wasser, entspr. 0,0164 gr. Wasserstoff.

	Berechnet für obige Formel		Gefunden
C_{17}	204	75,55	75,66 pCt.
H_{22}	22	8,15	8,16 „
N_2	28	10,37	— „
O	16	5,93	— „
	270	100,00	

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol ist in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether leicht löslich. Die beiden ersten

Lösungen sind von vornherein blau gefärbt, die andern Lösungen aber farblos. An der Luft verändert sich das Hydrol nur sehr wenig und verliert weder im Exsiccator noch beim Erhitzen auf 90° C. an Gewicht.

Hydrochlorat.

$C_{17} H_{22} N_2 O . H Cl.$

Dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Auflösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols in Aether. Es fiel nach kurzer Zeit als schöner weisser, flockiger Körper aus, der sich jedoch bald zu einem gelblichen Klumpen ballte. Dieser wurde in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung von blauer Farbe krystallisirt das Hydrochlorat auf Zusatz von Aether und Petroläther in kleinen feinen, radial gruppirten, farbiosen Nadeln, welche im Exsiccator über Paraffin getrocknet, einer Chlorbestimmung unterworfen wurden.

0,0600 gr. Substanz gaben:
0,0282 gr. AgCl, entspr. 0,0070 gr. Cl.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	11,58	11,66 pCt.

Das Hydrochlorat ist sehr hygroscopisch. An der Luft färben sich die Krystalle zuerst grün und zufliessen dann ganz, indem die Farbe blau wird. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch Wasser wird es in Hydrol und Säure zerlegt.

Platindoppelsalz.

$(C_{17} H_{22} N_2 O . H Cl)_2 Pt Cl_4$

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren alkoholischen Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols sofort in mikroskopischen gelben Nädelchen ab. Dieselben färben

sich an der Luft blau, wurden daher rasch abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, zuerst über Schwefelsäure, hernach im Vacuum getrocknet und zur Analyse verwendet.

Platinbestimmung.

0,2155 gr. der trockenen Substanz ergaben beim Glühen 0,0442 gr. metall. Platin. Mithin entsprach der Platingehalt folgender Zusammensetzung:

$$(C_{17}H_{22}N_2O \,.\, HCl) \,.\, PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	20,66	20,51 pCt.

Das Platindoppelsalz färbt sich bei Luftzutritt in seinen Lösungen und auch im festen Zustande blau. In heissem Alkohol löst es sich leicht.

Pikrat.

$$C_{17}H_{22}N_2O \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Erhalten durch Vermischen einer ätherischen Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure. Das Pikrat fiel sogleich als malachitgrüne, flockige Substanz aus, welche abfiltrirt, in warmen Alkohol gelöst und daraus mit einer Mischung von Aether und Petroläther als ein schön dunkelgrüner, körnig-krystallinischer Körper gefällt wurde. Versuche, bessere Krystalle zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Analysenergebniss mit exsiccatortrockener Substanz:

0,1211 gr. Substanz gaben 0,0600 gr. pikrinsaures Ammon, entspr. 0,0558 gr. Pikrinsäure. Gewicht der ausgeschiedenen, bei 90° C. getrockneten Base: 0,0660, gr.

		Berechnet	Gefunden
Base	270	54,11	54,52 pCt.
Pikrinsäure . .	229	45,89	46,10 „
	499	100,00	

Das Pikrat ist in heissem Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich. In Aether ist es unlöslich. Durch Wasser wird es nicht verändert.

Da die Krystalle des Hydrols besonders schön ausgebildet waren, so hatte Herr Dr. *C. Schall* die Freundlichkeit, Messungen an denselben vorzunehmen, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank sage.

Krystallsystem asymmetrisch.

$a : b : c = 1.1551 : 1 : 1.0209$

$\alpha = 80^0\ 1'; \beta = 95^0\ 53^1/_3'; \gamma = 94^0\ 36^1/_2'$

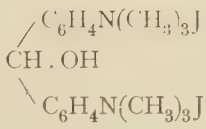
Beobachtete Formen: $a = \infty \breve{P} \infty$ (100); $b = \infty \breve{P} \infty$ (010) $c = 0P$ (001); $n = \infty \overline{P}'$, $^4/_3$ (430); $n_1 = \infty, '\overline{P}\ ^8/_3$ (830) $r = {}^1/_3\ ,\overline{P}, \infty$ ($10\overline{3}$); $r_1 = {}^2/_3\ ,P, \infty$ ($\overline{2}03$); $r_2 = {}^4/_3\ ,\overline{P}, \infty$ ($\overline{4}03$); $q = {}^2/_3\ ,\breve{P}' \infty$ (023); $O_1 = P'$ (111); $O_2 = {}^1{}_2 P'$ (112); $O_3 = {}^1/_2 P$ ($\overline{1}13$); $O_4 = ,\overline{P}\ ^1/_4$ ($\overline{1}4\overline{1}$); $O_5 = 2\ '\overline{P}\ ^2/_3$ ($2\overline{3}1$), $Om = {}^3/_2\ 'P$ ($\overline{3}\overline{3}\overline{2}$); $On = 4\overline{P}'\ ^4/_3$ (431); $O_6 = {}^3/_4\ \overline{P}'\ 6$ ($\overline{6}\overline{1}\overline{8}$), $Oy = {}^4/_3\ \breve{P},\ ^2/_3$ ($\overline{6}43$).

Habitus: Entwicklung nach Querfläche und Vertikale. Letzteres überwiegend bei den aus Benzollösung gebildeten Individuen. Die Pinakoide stark glänzend, die Pyramiden matter, einige stets rauh und verschiedenen Grades gerundet. N als Aufwachsungsfläche stark entwickelt, viccinal mit On (und O?). Sämmtliche untersuchten Krystalle erwiesen sich schon durch die Form als Zwillinge und zeigten die glänzenden Querflächen. Physikalische Modifikationen nicht beobachtet. Zwillingsbildung nach b, ferner nach a, die Zwillingsaxe in der Zwillingsebene || der Kante a:b. Drillinge und Vierlinge mit stark gekrümmten Endflächen.

Verhalten: Durch längeres Liegen Braunwerden ohne Verlust des Glanzes. Optische Untersuchung nur sehr unvollkommen ausführbar, da Durchsichtigkeit nicht besonders. Auch entsteht beim Erwärmen mit Canadabalsam in Spuren ein blauer Farbstoff.

	Beobachtet			Berechnet	
$a : b = (100) : (010) =$	$\times 86^0$	$20^1/_2{}'$		—	
$a : c = (100) : (001) =$	$\times 84$	49		—	
$b : c = (010) : (001) =$	$\times 99$	35		—	
$b : o_1 = (010) : (111) =$	$\times 56$	41		—	
$a : o_1 = (100) : (111) =$	$\times 51$	31		—	
$c : o_1 = (001) : (111) =$	56	0		56^0	$41^2/_3{}'$
$a : n = (100) : (430) =$	40	3		39	$33^1/_4$
$o_1 : n = (111) : (430) =$	39	46		39	32
$\underline{a} : (\underline{a}) = (\bar{1}00) : \{\bar{1}00\} =$	7	22	(ausspringend)	7	19
$a : (\dot{a}) = (100) : \{100\} =$	7	41	(einspringend)		
$c : (c) = (001) : \{001\} =$	19	$10^1/_2$	(ausspringend)	19	10
$r_2 : (o_2) = (\bar{4}03) : \{112\} =$	20	51	(einspringend)	21	58
$r : (o_6) = (10\bar{3}) : \{\bar{6}\bar{1}\bar{8}\} =$	25	5	(einspringend)	24	47
$n : b = (8\bar{3}0) : \{0\bar{1}0\} =$	69	20		69	23

Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzhydrols.



Wie auf das Tetramethyldiamidobenzophenon, wirkt Jodmethyl auch auf das diesem zustehende Hydrol leicht ein. Ich erhitzte das Hydrol unter Verschluss mit überschüssigem Holzgeist und Jodmethyl während vier Stunden auf circa 120^0 C. Nach dieser Zeit war im Rohre nur eine hellbraune Flüssigkeit vorhanden, aus welcher beim Erkalten hellgelbe und hellgrüne durchsichtige Blättchen krystallisirten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden die einheitlich gewordenen und fast wasserhellen Blättchen im Exsiccator getrocknet, wobei sie eine schwachgelbe Farbe annahmen.

Die Analyse dieses bei 195° C. constant schmelzenden, gut getrockneten Körpers liess auf folgende Zusammensetzung schliessen:

$$\begin{matrix} & C_6H_4N(CH)_3J_3 \\ CH.OH & \\ & C_6H_4N(CH_3)_3J \end{matrix}$$

I. 0,2066 gr. der bei 120° C. getrockneten Substanz lieferten: 0,3053 gr. Kohlensäure, entspr. 0,0832 gr. Kohlenstoff und 0,1032 gr. Wasser, entspr. 0,0114 gr. Wasserstoff.

II. 0,1427 gr. Substanz lieferten: 0,2106 gr. Kohlensäure, entspr. 0,0574 gr. Kohlenstoff und 0,0638 gr. Wasser, entspr. 0,0072 gr. Wasserstoff.

III. 0,1644 gr. Substanz lieferten: 0,1378 gr. Jodsilber, entspr. 0,0747 gr. Jod.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_{19} . . .	228	41,15	40,27	40,22	—	pCt.
H_{28} . . .	28	5,05	5,51	5,05	—	,,
O . . .	16	2,90	—	—	—	,,
N_2 . . .	28	5,06	—	—	—	,,
J_2 . . .	254	45,84	—	—	45,44	,,
	554	100,00				

Das Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzhydrols ist in kaltem Alkohol und Wasser wenig löslich, leicht löslich in den warmen Flüssigkeiten, unlöslich in Benzol und Aether. Beim Erhitzen des Jodmethylates für sich auf 240° C. entwich Jodmethyl und es hinterblieb eine grüngefärbte Masse, die ich auf keine Weise umzukrystallisiren vermochte.

Beim Behandeln einer heissen wässerigen Lösung des Jodmethylates mit frisch gefälltem Silberoxyd scheidet sich Jodsilber aus und die Lösung enthielt offenbar eine Ammoniumbase, die ebenso, wie diejenige aus dem Jodmethylate des Ketons erhaltene, unerquickliche Eigenschaften besass. Stark eingeengt und längere

Zeit über Schwefelsäure gestellt, hinterliess die Lösung eine Verbindung von schön krystallinischer Structur; doch verschwand diese sofort, sobald das Präparat aus dem Exsiccator genommen wurde, indem es zerfloss und sich dunkel färbte. Die jodfreie Substanz hatte stark basische Eigenschaften und bildete leicht Salze, von denen aber nur das Platinsalz gute Eigenschaften besass und analysirt werden konnte.

Das aus der Lösung in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid gefällte Doppelsalz bildete gelbe Flocken, welche in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leichter löslich waren. Der Metallgehalt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes spricht für folgende Zusammensetzung:

$$[CO(C_6H_4 . N(CH_3)_3 . OH)_2HCl]_2PtCl_4$$

0,2025 gr. Substanz lieferten 0,0364 gr. met. Platin.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Pt	18,19	17,97 pCt.

Da mit Natriumamalgam im Tetramethyldiamidobenzophenon die Hydroxylbildung hervorgerufen wurde, so hoffte ich durch Anwendung eines stärkeren Reductionsmittels den Sauerstoff gänzlich zu entfernen. Und in der That gelangte ich auch durch Anwendung eines solchen zu

Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

$$\begin{matrix} & & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ & \diagup & \\ CH_2 & & \\ & \diagdown & \\ & & C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Ich habe das Keton mit seiner zehnfachen Gewichtsmenge Zinkstaub vermischt und in einem Glasrohr unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff über reinen Zinkstaub, welcher in längerer

Schichte vorgelegt war und schwach glühte, abdestillirt. In der kalt gehaltenen Vorlage sammelte sich ein gelbbraun gefärbtes, auch nach längerem Stehen nicht erstarrendes Oel. Dieses ist von etwas eingemischtem Wasser in ätherischer Lösung durch Aetzkali befreit und nach Verjagen des Aethers destillirt worden. Hiebei stieg das Thermometer rasch auf ca. 385° C. und es ging zwischen dieser Temperatur und 395° C. ein gelbbraunes Oel über, während ein dunkler Rückstand hinterblieb. Nach mehrmaligem fractionirten Destilliren erhielt ich ein hellgelbes Oel, das bei 390° C. constant überging und beim Erkalten sogleich zu Krystalltäfelchen erstarrte. Aus warmen Alkohol krystallisirte der Köper in weissen Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 90° C.

Elementaranalyse der über Schwefelsäure und Paraffin getrockneten Krystalle.

0,1984 gr. Substanz gaben:

0,5800 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1581 gr. Kohlenstoff und 0,1530 gr. Wasser, entspr. 0,0170 gr. Wasserstoff.

		Berechnet	Gefunden
C_{17}	204	80,31	79,68 pCt.
H_{22}	22	8,66	8,56 „
N_2	28	11,03	— „
	254	100,00	

Dieser Körper ist in Alkohol leicht löslich und zeigte auch alle Eigenschaften, welche für das Tetramethyldiamidodiphenylmethan als characteristisch angegeben worden sind. Die Lösung in Eisessig nahm bei Zusatz von gepulvertem Braunstein eine tiefblaue Farbe an. Chloranil färbte eine alkoholiche Lösung ebenso. Kaliumdichromat oxydirte die Base in schwefelsaurer Lösung unter Bildung von Chinon.

Einwirkung von Brom auf das Keton.

Tetramethyldiamidotetrabrombenzophenon.

$$\begin{matrix} & & C_6H_2Br_2N(CH_3)_2 \\ & \diagup & \\ CO & & \\ & \diagdown & \\ & & C_6H_2Br_2N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Zum Zwecke der Bromirung wurde das Keton in Eisessig gelöst und in diese Lösung von hellrother Farbe nach und nach Brom in der Kälte eingeführt. Da hiedurch ein schwach gelber, in der kalten Essigsäure schwer löslicher Niederschlag entstand, wurde auf dem Wasserbade erwärmt und in die erhaltene klare Lösung abermals so lange Brom zugesetzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich. Nach beendeter Reaction war die anfangs hellrothe Farbe in eine rothbraune umgewandelt worden. Am Boden des Gefässes schied sich gleichzeitig eine rothe, zähe Masse aus. Die von dieser getrennte klare, rothbraune Flüssigkeit, wie die vollständige Auflösung des ausgefallenen Körpers in einer neuen Menge Eisessig wurden hierauf in viel Wasser in einem dünnen Strahle gegossen, wobei ein dichter, hellgelb gefärbter Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde, nachdem er mehrmals durch Decantation mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen wurde, filtrirt und getrocknet. Aus einer warmen alkoholischen Lösung krystallisirte der Körper in kleinen gelblichen Wärzchen, die aus feinen Nädelchen bestanden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz der Körper bei 172° C. und wurde nach dem Trocknen auf 120° C. sofort zu Analysen verwendet, nach denen dem entstandenen Körper folgende Zusammensetzung zukommt:

$$\begin{matrix} & & C_6H_2Br_2N(CH_3)_2 \\ & \diagup & \\ CO & & \\ & \diagdown & \\ & & C_6H_2Br_2N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

I. 0,2314 gr. der bei 120° getrockneten Substanz lieferten: 0,2944 gr. Kohlensäure, entspr. 0,0803 gr. Kohlenstoff und 0,0586 gr. Wasser, entspr. 0,0065 gr. Wasserstoff.

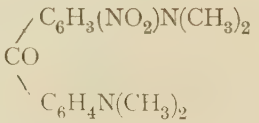
II. 0,2410 gr. Substanz lieferten:
0,3114 gr. Silberbromid, entspr. 0,1325 gr. Brom.

	Berechnet		Gefunden I.	II.
C_{17}	204	34,93	34,70	— pCt.
H_{16}	16	2,74	2,81	— „
O	16	2,74	—	— „
N_2	28	4,80	—	— „
Br_4	320	54,79	—	54,98 „
	584	100,00		

Diese Tetrabromverbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether. Durch den Eintritt der vier Bromatome hat das Keton seine basischen Eigenschaften vollständig verloren.

Nitrirung des Ketons.

Tetramethyldiamidonitrobenzophenon.



Zum Zwecke der Nitrirung wurde das Tetramethyldiamidobenzophenon in einer nicht zu grossen Menge conc. Schwefelsäure gelöst, wobei eine merkliche Temperaturerhöhung wahrgenommen werden konnte. In diese Lösung von hellbrauner Farbe gab ich in kleinen Portionen die gleichmoleculare Menge Salpeter hinzu. Hiebei erwärmte sich die Schwefelsäure sehr wenig und konnte ich auch an der Farbe keine Veränderung bemerken. Sodann erwärmte ich schwach auf dem Wasserbade während vier Stunden und überliess sich die Lösung während weiterer 20 Stunden. Nach dieser Zeit goss ich die Flüssigkeit, die durch das Stehen nur etwas

heller geworden war, in einem dünnen Strahle in ammoniakhaltiges Wasser (reines Wasser fällte nur theilweise), wobei das Nitroproduct als eigelb gefärbter, flockiger Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde absitzen gelassen, durch Decantation gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die aus dieser Lösung erhaltenen feinen, stark glänzenden Nädelchen sind hellgelb gefärbt und schmelzen constant bei 144° C. Die aus der concentrirten Mutterlauge erhaltenen Krystalle hatten denselben Schmelzpunkt.

Elementaranalyse der bei 120° C. getrockneten Substanz:

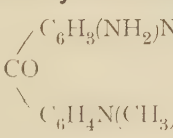
0,2557 gr. Substanz lieferten:

0,0128 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1671 gr. Kohlenstoff und 0,1450 gr. Wasser, entspr. 0,0161 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{17}	204	65,17	65,35 pCt.
H_{19}	19	6,07	6,30 „
N_3	42	13,42	— „
O_3	48	15,34	— „
	313	100,00	

Das Tetramethyldiamidonitrbenozophenon ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich in den kalten Lösungsmitteln und in Aether. Durch Reduction dieses Körpers gelangte ich zu

Tetramethyltriamidobenzophenon.



Dieser Körper wurde durch Reduction des Tetramethyldiamidonitrobenzophenon in der Weise erhalten, dass ich den Nitrokörper in conc. Salzsäure löste und in diese Lösung von gelbrother Farbe die zur Reduction de Nitrogruppe nöthige Menge granulirtes Zinn oder auch Zinnsalz zugab. Nach einigen Stunden Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich die Farbe der Lösung wenig verändert,

indem die anfangs gelbrothe Flüssigkeit etwas dunkler, rothbraun wurde. Nachdem die stark saure Lösung mit Natriumhydroxyd bis zur schwach sauren Reaction abgesättigt wurde, leitete ich zur Zersetzung des gebildeten Zinndoppelsalzes in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff ein. Das abgeschiedene Schwefelzinn wurde filtrirt, das Filtrat behufs Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht und vom abgeschiedenen Schwefel durch Filtration getrennt. Aus dieser nun erhaltenen klaren Lösung fällte ich das Amidoproduct mit Ammoniak als (ausnahmsweise gelb) gelbbraunen flockigen Niederschlag, der auf ein Filter gebracht, verharzte. Die Versuche, diesen Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, waren erfolglos. Ich stellte daher das leicht krystallinisch zu erhaltende Pikrat dar (s. w.) und schied aus der reinen Verbindung die Base mit Ammoniak ab. Das daraus erhaltene, gut mit Wasser gewaschene und getrocknete Product war pulverig, von gelber Farbe mit einem Stich in's Braune.

Analysenergebniss der über H_2SO_4 getrockneten Substanz:

0,2374 gr. Substanz gaben:

0,6285 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1714 gr. Kohlenstoff und 0,1620 gr. Wasser, entspr. 0,0180 gr. Wasserstoff.

		Berechnet	Gefunden
C_{17}	204	72,08	72,19 pCt.
H_{21}	21	7,42	7,58 „
N_3	42	14,84	— „
O	16	5,66	— „
	283	100,00	

Das Tetramethyltriamidobenzophenon schmilzt bei 82° C. und ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich. In den gleichen kalten Lösungsmitteln ist es schwer und in Aether ganz unlöslich. Basicität ist stark.

Pikrat.

$C_{17}H_{21}N_3O \cdot C_6H_2(NO_3)_2OH.$

Erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen des Tetramethyltriamidobenzophenon und der Pikrinsäure. Hiebei fiel

sogleich ein hellgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus (mikr. Blättchen), der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Paraffin getrocknet wurde.

Pikrinsäurebestimmung:

0,3264 gr. Substanz ergaben:

0,1567 gr. pikrinsaures Ammoniak, entspr. 0,1453 gr. Pikrinsäure.

Gewicht der abgeschiedenen, getrockneten Base: 0,1800 gr.

	Berechnet		Gefunden
Base	283	55,28	55,15 pCt.
Pikrinsäure .	229	44,72	44,52 „
	512	100,00	

In Benzol und Aether ist das Pikrat unlöslich, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol, aus welchem es auch in mikr. Blättchen krystallisirt.

Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{21}N_3HCl)_2PtCl_4$

Dargestellt durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid zu einer ebenfalls alkoholischen salzsäurehaltigen Lösung des Tetramethyltriamidobenzophenon. Sofort bildete sich eine hellrothe krystallinische Fällung, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, über Paraffin getrocknet wurde.

Platinbestimmung:

0,1878 gr. Substanz gaben nach dem Glühen 0,0382 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
	$(C_{17}H_{21}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt	19,89	20,35 pCt.

In warmen Alkohol ist das Platindoppelsalz leicht löslich, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether.

Condensationsprodukte des Tetramethyldiamidobenzhydrols.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan.

$$CH\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Die Bad. Anilin- und Sodafabrik liess sich folgendes Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes patentiren (D. R. P. Nr. 27032), welches auf die Condensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit aromatischen Basen beruht, indem das Hydroxyl des secundären Alkohols mit einem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs austritt und durch den Rest ersetzt wird: „Zwei Gewichtstheile Hydrol in 1,2 Gewichtstheilen Salzsäure vom spec. Gewicht 1,18 und 10 Gewichtstheilen Wasser gelöst, dann mit 1 Gewichtstheil salzsaurem Anilin versetzt. Bei Wasserbadtemperatur ist die Condensation in 4—5 Stunden vollendet. Die Lösung wird dann alkalisch gemacht, mit Wasserdämpfen das unveränderte Anilin abdestillirt und die Leukobase direct mit Benzol gereinigt.“ Um mir diesen Körper zur Untersuchung darzustellen, verfuhr ich genau nach Angabe. Die blaue salzsaure Lösung des Hydrols färbte sich nach dem Versetzen mit salzsaurem Anilin dunkelgrün, welche Farbe schliesslich beim Erwärmen in dunkelbraun überging. Die mit Natriumhydroxyd gefällte Base war hellgelb, klumpig und durch das Behandeln mit Wasserdampf blau und harzig. Nachdem kein Anilin mehr in den übergehenden Wasserdämpfen zu constatiren war, hatte die Base eine ganz hellgelbe Farbe angenommen und erstarrte dann beim Erkalten zu einer glasigen, fast weissen Masse. Diese wurde sodann fein zerrieben, mehrmals durch Decantation und sodann auf dem Filter mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zum Umkrystallisiren verwendet. Ich erhielt hiebei aus einer Lösung von verdünntem Alkohol kleine, fast weisse Nädelchen, welche bei 65° C. constant schmolzen. Die über Chlorcalcium und Paraffin

getrocknete Substanz wurde zur Analyse verwendet und diese ergab ein Resultat, welches mir bewies, dass ich den erwünschten Körper in Händen hatte:

$$\begin{matrix} & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CH\,.\,C_6H_4NH_2 & \\ & C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

0,1921 gr. der getrockneten Substanz lieferten:

0,5657 gr. Kohlensäure, entspr. 1542 gr. Kohlenstoff und 0,1384 gr. Wasser, entspr. 0,0153 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{23}	267	80,00	80,27 pCt.
H_{27}	27	7,82	7,96 „
N_3	42	12,18	— „
	345	100,00	

Das Tetramethyltriamidotriphenylmethan ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser und zeigt stark basische Eigenschaften.

Hydrochlorat.

$C_{23}H_{27}N_3\,.\,2HCl$.

Erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine gelbe, ätherische Lösung von Tetramethyltriamidotriphenylmethan, wobei, um das Verharzen zu verhindern, in Eis gekühlt wurde. Das salzsaure Salz fiel alsbald als gelbgrüner krystallinischer Niederschlag aus, der mit Salzsäure gewaschen, über Kalk getrocknet, einer Analyse unterworfen wurde. Eine beliebige Menge des Salzes wurde zu diesem Zwecke mit Ammoniak zersetzt und die abgeschiedene Base auf ein bei 60° C. getrocknetes und tarirtes Filter gebracht und nach dem Trocknen bei derselben Temperatur gewogen. Das Filtrat säuerte ich mit Salpetersäure an und fällte das Chlor mit Silbernitrat. Ich erhielt auf diese Weise 0,2658 gr. Base und 0,2236 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,0562 gr. Salzsäure.

	Berechnet		Gefunden
Base	345	82,54	82,29 pCt.
2HCl	73	17,46	17,45 „
	418	100,00	

Das Hydrochlorat ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwer in Aether, unlöslich in Benzol.

Platindoppelsalz.

$C_{23}H_{27}N_3 . 2HCl . PtCl_4$.

Dasselbe wurde dargestellt durch Zusammengiessen einer alkoholischen, salzsäurehaltigen Lösung von Tetramethyltriamidotriphenylmethan mit einer ebensolchen Lösung von Platinchlorid; es fällt sofort ein flockiger, hellgelb gefärbter Niederschlag aus, den ich nach dem Waschen mit Alkohol über Paraffin und Aetzkalk trocknete und zu einer Platinbestimmung benützte.

Platinbestimmung:

0,1710 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0432 gr. metall. Platin.

	Berechnet	Gefunden
	$C_{23}H_{27}N_3 . 2HCl . PtCl_4$	
Pt	25,79	25,30 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser gar nicht und in Alkohol schwer löslich.

Pikrat.

$C_{23}H_{27}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen des Tetramethyltriamidotriphenylmethans und der Pikrinsäure. Der sofort ausgefallene, hellgrüne, flockige Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Alkohol über Paraffin getrocknet und analysirt.

Pikrinsäurebestimmung:

0,2802 gr. Substanz gaben:

0,1197 gr. pikrinsaures Ammon, entspr. 0,1110 gr. Pikrinsäure. Gewicht der bei dieser Bestimmung ausgeschiedenen und getrockneten Base: 0,1690 gr.

	Berechnet $C_{22}H_{27}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
Base	345	60,11	60,32 pCt.
Pikrinsäure .	229	39,89	39,61 „
	574	100,00	

Das Pikrat ist in heissem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Benzol und Aether.

Benzoylverbindung.

$$CH\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NH . C_7H_5O \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Tetramethyltriamidotriphenylmethan wurde mit übrschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 150° C. erhitzt. Die ganze Masse färbte sich hiebei Anfangs dunkelgrün und ging schliesslich (bei vollständiger Verschmelzung) in Blau über. Die nach einigen Stunden entstandene zähe, flüssige Masse goss ich in Wasser, rührte sie zur Zersetzung der überschüssigen Benzoësäure mit kohlensaurem Natron, erwärmte und überliess sie während mehreren Stunden sich selbst. Der von der Sodalösung getrennte und mit Wasser gewaschene dunkelblaue zähe Körper wurde einige Tage über Schwefelsäure liegen gelassen, wodurch derselbe brüchig und zur Krystallisation geeignet erhalten werden konnte. Aus einer Lösung von verdünntem Alkohol erhielt ich nach einigen Stunden kleine feine, hellblaue Blättchen, die mehrmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, bei 128° C. constant schmolzen.

Analysenergebnis der über Paraffin und Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,2105 gr. der trockenen Substanz lieferten:

0,6147 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1676 gr. Kohlenstoff und 0,1371 gr. Wasser, entspr. 0,0152 gr. Wasserstoff.

		Berechnet	Gefunden
C_{30}	360	80,00	79,62 pCt.
H_{32}	32	7,10	7,22 „
O	16	3,55	— „
N_3	42	9,35	— „
	450	100,00	

Die Benzoylverbindung ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Jodmethylat.

$$CH\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_3J \\ C_6H_4N(CH_3)_3J \\ C_6H_4N(CH_3)_3J \end{cases}$$

Verfahren wie bei der Darstellung des Jodmethylates vom Tetramethyldiamidobenzophenon. Die Triamidobase wurde mit überschüssigem Methyljodid und Holzgeist vier Stunden auf 120° C. erhitzt. Vorsichtshalber wurde die Röhre nach dem Erkalten an der Luft noch in einer Kältemischung abgekühlt und dann geöffnet. Sie enthielt in der That hohen Druck. Der Inhalt der Röhre war zu einer gleichmässigen, rothgelben Flüssigkeit umgewandelt worden. Ich engte diese ein und erhielt nach einiger Zeit aus dieser Lösung schöne braune Nadeln, die in grosser Zahl radialförmig zu Wärzchen gruppirt waren. Diese so erhaltene Substanz krystallisirte ich mehrmals aus heissem Alkohol um und ich erzielte schliesslich feine braune Nädelchen, die bei 172° C. constant schmolzen.

Analysenergebnis der über Paraffin getrockneten Substanz:

0,1929 gr. der getrockneten Substanz lieferten:

0,2987 gr. Kohlensäure, entspr. 0,0814 gr. Kohlenstoff und 0,0977 gr. Wasser, entspr. 0,0108 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	336	42,05	42,24 pCt.
H_{40}	40	5,01	5,60 „
N_3	42	5,26	— „
J_3	381	47,68	— „
	799	100,00	

Das Jodmethylat ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in heissem Wasser. In Aether und Benzol fast unlöslich. Beim Erhitzen entweicht Jodmethyl und es hinterbleibt ein dunkelgrün gefärbter Rückstand, der sehr zähe, nicht krystallisirt erhalten werden konnnte.

Zur Constitution des Tetramethyltriamidotriphenylmethans.

Das Jodmethylat vom Tetramethyltriamidotriphenylmethan ist mit dem Jodmethylat des p-Leukanilins isomer. Letzteres wurde von *Hoffmann Girard* (Ber. II, 478) durch Erhitzen von Leukanilin, Jodmethyl und Holzgeist erhalten. *E.* und *O. Fischer* stellten diesen Körper aus p-Nitrobittermandelgrün durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure und Erhitzen des gebildeten Reductionsproductes mit Jodmethyl und Holzgeist dar (Ber. XII, 2344). Da die Stellung der drei Stickstoffatome in diesem Körper als die para bekannt ist, so konnte ich aus dem Vergleiche dieser Verbindung, die ich mir nach der Angabe Hoffmann's darstellte und meinem Jodmethylate mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Schluss auf die Stellung des dritten Stickstoffatomes in meinem Producte ziehen. Die Eigenschaften beider Körper sind verschieden. Während das Iodmethyl aus dem p-Leukanilin bei 185° C. schmilzt, schmilzt mein Körper um 13° tiefer (172°). Mein Product ist in Alkohol sehr leicht löslich, das andere so viel als unlöslich. Bei dem bekannten Jodmethylate spaltet sich beim Erhitzen an der Luft Jodmethyl sehr leicht ab, bei meinem schwerer und in geringerer

Menge. Aus der Verschiedenheit der Eigenschaften schloss ich auf eine andere Stellung des 3. N-atomes. Dieser Schluss wird auch durch die Versuche von *O. Fischer* und *Roser* (Ber. XIII, 674) bekräftigt. Genannte Forscher haben nachgewiesen, dass das aus Benzhydrol und Anilin resp. Dimethylanilin erhältliche Amido resp. Dimethylamidotriphenylmethan der Ortho-Reihe angehört. (Durch Ueberführung in die o-Carbonsäure.) Wenn ich nun die verschiedenen Eigenschaften der beiden isomeren Jodmethylate, wie das von *O. Fischer* und *Roser* gefundene Resultat berücksichtige, so kann ich analog folgern, dass das dritte Stickstoffatom in meinem Producte auch Ortho-Stellung zum Methankohlenstoff habe.

Victoriablau.

Die von *H. Caro* und *C. Graebe* (Ber. IX, 1390) ausgeführte Synthese des Aurins und Benzaurins aus Phenol und Oxyderivaten des Benzophenons unter Mitwirkung von Phosphorchlorür wurde von den Chemikern der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu weiteren Versuchen benützt, indem sie statt der Oxyderivate des Benzophenons dessen alkylirte Amidoderivate und statt des Phenols secundäre und tertiäre aromatische Amine verwendeten. Ihre Versuche hatten Erfolg, denn sie erhielten durch die Condensation genannter Körper Derivate der Rosanilinreihe. Die Gesellschaft der Bad. Anilin- und Sodafabrik liess sich das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen patentiren (D. R. P. 27789) und gab in dem Patente folgende Körper an, deren sich die Fabrik zu diesem Zwecke bedient:

I. Benzophenonderivate.

1. Tetramethyldiamidobenzophenon.
2. Tetraethyldiamidobenzophenon.
3. Dimethylamidobenzophenon und das Diaethylderivat des p-Amidobenzophenons.

II. Aromatische Amine.

1. Diphenylamin, Phenylalphanaphtylamin, Alphadinaphtylamin.
2. Die tertiären Alkylderivate von Anilin, Orthotoluidin, Alphanaphtylamin, Orthoanisidin, Metaphenylendiamin den vorstehend genannten secundären Aminen.
3. Chinolin.

Durch Condensation von je einem Körper der Gruppen I und II unter Mitwirkung von Phosphorchlorür gelangte die Fabrik zu einer ganzen Anzahl von Farbstoffen, von denen keine Analysendaten bekannt geworden sind.

Ich habe daher einen technisch werthvollen Farbstoff, das Victoriablau, zum Gegenstande einer genauen Untersuchung gemacht und theile nun die erhaltenen Resultate mit.

Von diesem Farbstoffe kommen zwei Sorten im Handel vor, welche mit B und IV R bezeichnet sind. Das Victoriablau B ist das Condensationsproduct vom Tetramethyldiamidobenzophenon mit Alphaphenylnaphtylamin. Nach dem oben angegebenen Patente wurde dasselbe in folgender Weise dargestellt:

„10 Thle. Tetramethyldiamidobenzophenon mit
9 Thln. Alphaphenylnaphtylamin gemischt,
7 Thle. Phosphoroxychlorid zugesetzt.

Unter beständigem Umrühren lässt man die freiwillig eintretende Reaction sich grösstentheils beendigen, bis die halbflüssige Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt. Dann erwärmt man allmälig und erhält die Temperatur schliesslich auf 110° während ca. $^1/_4$ Stunde. Das nach dem Erkalten feste, metallglänzende Product wird zerkleinert, zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und in etwa 1000 Thln. siedendem Wasser gelöst. Die nach dem Abschäumen und Absitzenlassen geklärte Lösung wird filtrirt und unter Zusatz von 1 Liter Salzsäure mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Umlösen in Wasser vollends gereinigt werden.“ Das auf diese Weise erhaltene technische Product ist fast ganz rein, grosskörnig, metallglänzend und hat dasselbe Löslichkeitsvermögen, wie ich es für das von mir dargestellte Präparat gefunden habe.

Das von mir nach obiger Vorschrift dargestellte Victoriablau wurde aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

Beim Verdunsten dieser Lösung erhielt ich kupfer- bis broncegläzende Blättchen, welche bei 110° C. getrocknet, zu Analysen verwendet wurden.

Nach dem Resultate dieser kommt dem Victoriablau die empyrische Formel $C_{33}H_{32}N_3Cl$ zu.

I. 0,2054 gr. der bei 110° C. getrockneten Substanz lieferten:
0,5866 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1600 gr. Kohlenstoff und
0,1242 gr. Wasser, entspr. 0,0138 gr. Wasserstoff.

II. 0,2235 gr. Substanz lieferten:
0,6378 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1739 gr. Kohlenstoff und
0,1367 gr. Wasser, entspr. 0,0152 gr. Wasserstoff.

III. 0,2695 gr. Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung:
0,0702 gr. Chlorsilber, entspr. 0,0196 gr. Chlor.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_{33}	396	78,34	77,90	77,80	—	pCt.
H_{32}	32	6,33	6,72	6,80	—	„
N_3	42	8,31	—	—	—	„
Cl	35,5	7,02	—	—	7,27	„
	505,5	100,00				

Das Victoriablau B ist in heissem Wasser sehr leicht löslich. Ebenso in Alkohol; etwas schwerer löslich in Benzol und sehr wenig löslich in Aether.

Die obigen Analysenergebnisse entsprechen den aus der Darstellungsmethode für das Victoriablau B auf seine Zusammensetzung gezogenen Schlüssen und unterstützen die Annahme der einen oder andern folgender Structurformeln:

a) $C(C_6H_4N(CH_3)_2)(C_{10}H_6NH(C_6H_5))(Cl)(C_6H_4N(CH_3)_2)$ oder b) $C(C_6H_4N(CH_3)_2)(C_6H_4NH.C_{10}H_7)(Cl)(C_6H_4N(CH_3)_2)$

Es ist also das Victoriablau sozusagen das salzsaure Salz des Tetramethylphenyltriamidodiphenyl-α-naphtylcarbinols.

Farbbase des Victoriablau B.

$$C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ OH \\ C_{10}H_6NH(C_6H_5) \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Um die Farbbase aus dem Farbstoffe zu erhalten, löste ich letzteren in heissen Wasser und fällte mit Natriumhydroxyd. Der ausgefallene Körper war schwarz und pulverig. Die mit demselben vorgenommenen Krystallisationsversuche misslangen, wesshalb die Base nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt wurde. Durch wiederholtes Fällen wird der ursprünglich dunkle Niederschlag ziegelroth. Nachdem ich ihn so lange mit Wasser gewaschen hatte, bis sich keine alkalische Reaction mehr zeigte, trocknete ich ihn über Schwefelsäure und verwendete ihn, da er bei 95° C. constant schmolz, sofort zur Analyse, welche die erwartete Zusammensetzung des Körpers bestätigte.

Analysenergebnis der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,1480 gr. Substanz lieferten:

0,4422 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1206 gr. Kohlenstoff, und 0,0975 gr. Wasser, entspr. 0,0108 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{33}	396	81,32	81,50 pCt.
H_{33}	33	6,77	7,29 „
N_3	42	8,63	— „
O	16	3,28	— „
	487	100,00	

Die Farbbase ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Die anfangs röthliche alkoholische Lösung färbt sich beim Erhitzen blau. Krystallisirt habe ich die Base nicht erhalten können.

Platindoppelsalz.

$$(C_{33}H_{32}N_3Cl)_2PtCl_4$$

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur weingeistigen Lösung von Victoriablau in violetten Nädelchen ab.

Dieselben wurden abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen, hernach über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet. Sein Metallgehalt entsprach der Formel: $(C_{33}H_{32}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Platinbestimmung.

0,2324 gr. der exsiccatortrockenen Substanz ergaben beim Glühen 0,0334 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	14,40	14,37 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Alkohol. In Benzol und Aether ist es unlöslich.

Pikrat.

$C_{33}H_{32}N_3Cl . C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Wird zu einer alkoholischen Lösung des Victoriablau oder zu einer ebensolchen Lösung der Farbbase eine Lösung von Pikrinsäure in Weingeist zugesetzt, so bildet sich sofort ein dunkelblauer, flockiger Niederschlag, welcher mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 100° C. getrocknet wurde. Der Pikrinsäuregehalt stimmte auf die oben angegebene Formel.

Pikrinsäurebestimmung.

0,3414 gr. Pikrat gaben bei der Zersetzung mit Ammoniak: 0,01159 gr. Ammoniumpikrat, entspr. 0,1075 gr. Pikrinsäure. Die ausgeschiedene Base getrocknet und gewogen: 0,1075 gr.

		Berechnet	Gefunden
Base	487	68,02	68,51 pCt.
Pikrinsäure . .	229	31,98	31,48 „
	716	100,00	

Leukobase des Victoriablau B.

$$\begin{matrix} & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CH . & C_{10}H_5NH(C_6H_5) \\ & C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Die Reduction des Victoriablau gelingt am besten, wenn man Zinkstaub und Salzsäure anwendet. Ich löste den Farbstoff in

concentrirter Salzsäure und fügte allmälig Zinkstaub hinzu. Die Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, indem die anfangs rothbraune Farbe der Lösung nach und nach in hellblau, bei längerem Umrühren unter Abscheidung einer braunen Masse in hellbraun übergeht. Sobald dies erreicht war, erhitzte ich einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei Alles in Lösung ging. Nach dem Erkalten fällte ich mit überschüssigem Natriumhydroxyd. Hiebei entstand ein hellblauer, flockiger Niederschlag, den ich nach dem Waschen mit Wasser trocknete. Krystallisationsversuche misslangen. Ich stellte daher das leicht krystallisirende Pikrat (s. d.) dar und fällte schliesslich die Base mit Ammoniak. Das so erhaltene hellblaue, flockige Präparat schmolz constant bei 125° C. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium verwendete ich es zur Analyse, welche folgendes Resultat ergab:

0,1336 gr. Substanz lieferten:

0,4099 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1118 gr. Kohlenstoff und 0,0890 gr. Wasser, entspr. 0,0099 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{33}	396	84,07	83,68 pCt.
H_{33}	33	7,01	7,41 „
N_3	42	8,92	— „
	471	100,00	

Die Leukobase löst sich sehr leicht in Aether; schwierig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol.

Pikrat.

$C_{33}H_{33}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH.$

Dargestellt durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Leukobase mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Das Pikrat fiel sofort als flockiger, grasgrün gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde in warmem Alkohol aufgenommen und ich erhielt nach dem Einengen auf dem Wasserbade aus dieser Lösung matt grüne Blättchen, die ich nach dem Abfiltriren mit Alkohol und Aether wusch und im Exsiccator über Paraffin trocknete,

Pikrinsäurebestimmung:

0,2425 gr. Substanz gaben:

0,0849 gr. pikrinsaures Ammonium, entspr. 0,0788 gr. Pikrinsäure und 0,1635 gr. Base.

	Berechnet		Gefunden
	$(C_{33}H_{33}N_3)C_6H_2(NO_2)_3OH$		
Base	471	67,29	67,42 pCt.
Pikrinsäure . .	229	32,71	32,50 „
	700	100,00	

Das Pikrat löst sicht leicht in heissem Alkohol und Benzol. In Aether ist es schwer löslich. An feuchter Luft färbt es sich dunkelgrün.

Platindoppelsalz.

$2(C_{33}H_{33}N_3Cl)PtCl_4$.

Dargestellt durch Zusammengiessen einer alkoholischen, säurehaltigen Lösung von der Leukobase mit einer ebensolchen Lösung von Platinchlorid; es fällt sofort ein hellblauer, körnig-krystallinischer Niederschlag aus, den ich nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen im Exsiccator über Paraffin zur Analyse verwendete.

Platinbestimmung:

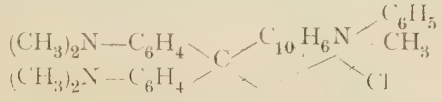
0,2235 gr. Substanz gaben nach dem Ausglühen 0,0317 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt.	14,38	14,18 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Benzol und Aether.

Das zweite im Handel vorkommende und mit IV R bezeichnete Victoriablau ist das Condensationsproduct von Tetramethyldiamidobenzophenon und Methylphenyl-α-naphtylamin. Es wird in der-

selben Weise, wie das Victoriablau B dargestellt und unterscheidet sich von diesem äusserlich nur durch einen etwas helleren Metallglanz. Zu meiner Untersuchung verwendete ich das aus der Industrie bezogene Präparat, das ich behufs Reinigung aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisirte. Beim Abdunsten der Lösung erhielt ich kleine, hell metallglänzende Blättchen, die ich nach dem Trocknen über Paraffin zu Analysen verwendete. Dieselben ergaben ein Resultat, nach welchem dem Körper die erwartete Zusammensetzung zukommt:



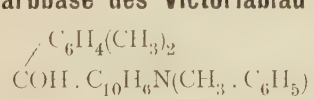
I. 0,2105 gr. der exsiccatortrockenen Substanz lieferten:
0,6054 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1651 gr. Kohlenstoff und
0,1301 gr. Wasser, entspr. 0,0144 gr. Wasserstoff.

II. 0,2200 gr. Substanz gaben:
0,0569 gr. Chlorsilber, entspr. 0,0140 gr. Chlor.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{34}	408	78,54	78,44	— pCt.
H_{34}	34	6,55	6,84	— „
N_3	42	8,08	—	— „
Cl	35,5	6,83	—	6,40 „
	519,5	100,00		

Das Löslichkeitsvermögen dieses Farbstoffes gleicht vollständig dem des Victoriablau B. In heissem Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, schwerer in Benzol und noch weniger löslich in Aether.

Farbbase des Victoriablau IV R.



Zur Darstellung der Farbbase löste ich den Farbstoff in Wasser und fällte mit kohlensaurem Natron. Hiebei erhielt ich ein schwarzes,

dichtes, pulveriges Product, das ich durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und nachheriges Fällen mit kohlensaurem Natron immer heller bekam, bis es schliesslich ziegelroth und flockig wurde. Da die Krystallitsationsversuche in Alkohol und Benzol und anderen Lösungsmitteln misslangen, so trocknete ich den durch Fällung und nachheriges Waschen mit Wasser erhaltenen Körper über Schwefelsäure und verwendete ihn zur Analyse, welche folgendes Resultat ergab:

0,2210 gr. der getrockneten Substanz gaben:

0,6589 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1797 gr. Kohlenstoff und 0,1441 gr. Wasser, entspr. 0,0160 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{34}	408	81,44	81,31 pCt.
H_{35}	35	6,99	7,25 „
N_3	42	8,38	— „
O	16	3,19	— „
	501	100,00	

Die Farbbase, welche bei 77° C. constant schmilzt, löst sich leicht mit rother Farbe in Alkohol und geht die Farbe der Lösung bei längerem Erhitzen an der Luft in blau über. In Benzol ist der Körper schwer löslich, in Wasser ganz unlöslich.

Platindoppelsalz.

$(C_{34}H_{34}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Dieses fällt sofort beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung des Victoriablau IVR mit einer ebensolchen Lösung von Platinchlorid als schön violetter, krystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Waschen mit Alkohol und dann mit Aether, darauffolgendem Trocknen über Paraffin wurde das Salz zur Platinbestimmung benützt.

Platinbestimmung.

0,3114 gr. der getrockneten Substanz ergab nach dem Glühen 0,0446 gr. Platin.

	Berechnet $(C_{34}H_{34}N_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	14,11	14,32 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht, in Benzol und Aether schwer löslich.

Pikrat.

$C_{34}H_{35}N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Farbbase und von Pikrinsäure als dunkelvioletten bis dunkelblauen krystallinischen (feinnadeligen) Niederschlag. Mit Alkohol und Aether gewaschen, ergab die mit demselben nach dem Trocknen vorgenommene Analyse folgendes Resultat:

Pikrinsäurebestimmung:

0,2864 gr. Substanz lieferten:

0,0963 gr. pikrinsaures Ammon, entspr. 0,0892 gr. Pikrinsäure.

Die bei dieser Bestimmung mit Ammoniak ausgeschiedene Base wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure in einem ebenfalls über derselben getrockneten, tarirten Filter gesammelt und gewogen: 0,1956 gr.

	Berechnet		Gefunden
	$C_{34}H_{35}N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		
Base	501	68,63	68,30 pCt.
Pikrinsäure . .	229	31,37	31,15 „
	730	100,00	

Das Pikrat löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether.

Leukobase.

$$CH \cdot C_{10}H_6N(CH_3 \cdot C_6H_5)$$

$C_6H_4N(CH_3)_2$ und $C_6H_4N(CH_3)_2$

Auch diese Leukobase wurde aus dem Farbstoff durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte der nascirende Wasserstoff ganz bedeutend ein, indem die anfangs dunkelbraune salzsaure Lösung bei einigem Stehen immer

heller wurde. Zur Beendigung der Reaction erhitzte ich dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade, wodurch die Farbe ganz hellbraun wurde. Nach dem Erkalten wurde die Leukobase mit überschüssigem Natriumhydroxyd als hellblauer, flockiger Niederschlag gefällt, der, nachdem ich ihn nicht umkrystallisiren konnte, nach tüchtigem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure zu einer Elementaranalyse benützt wurde.

Analysenergebniss der über H_2SO_4 getrockneten Substanz:

0,1336 gr. der Substanz gaben:

0,4100 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1118 gr. Kohlenstoff und 0,0890 gr. Wasser, entspr. 0,0098 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{34}	408	84,12	83,68 pCt.
H_{35}	35	7,22	7,34 „
N_3	42	8,66	— „
	485	100,00	

Diese Leukobase, welche bei 87° C. constant schmilzt, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Benzol.

Pikrat.

$C_{34}H_{35}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Dasselbe stellte ich durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen der Leukobase und von Pikrinsäure dar. Hiebei fiel das Pikrat in saftgrünen Flocken aus. Nachdem es abfiltrirt, gewaschen und über Paraffin getrocknet wurde, benützte ich dasselbe zur

Pikrinsäurebestimmung.

0,2515 gr. der Substanz lieferten 0,0880 gr. pikrinsaures Ammon, entspr. 0,0815 gr. Pikrinsäure. Die durch Ammoniak abgeschiedene, getrocknete Base wog 0,1715 gr.

	Berechnet		Gefunden
Base	485	67,93	68,20 pCt
Pikrinsäure .	229	32,07	32,40 „
	714	100,00	

Das Pikrat ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer in Aether. Krystallisirte Verbindung war nicht zu erhalten.

Platindoppelsalz.

$(C_{34}H_{35}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Beim Vermischen alkoholischer, salzsäurehaltiger Lösungen von der Leukobase und Platinchlorid fällt der Körper sofort als hellblauer körnigkrystallinischer Niederschlag aus, der, nachdem er mit Alkohol und Aether gewaschen über Paraffin getrocknet, sofort zur Analyse verwendet wurde.

Platinbestimmung:

0,3030 gr. getrocknete Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0430 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	14,09	14,13 pCt.

In heissem Alkohol und Aether ist das Platindoppelsalz ziemlich schwer löslich.

Zum Schlusse erwähne ich noch der Spaltungsverhältnisse des Victoriablau B unter dem Einfluss verschiedener Reagentien. Leider allerdings lassen die bisher gemachten Erfahrungen nicht ersehen, worauf am Meisten ankommt: die Art und Weise, wie das centrale Kohlenstoffatom im Molecul des Blaus B mit dem Molecularrest des Phenyl-α-naphtylamins zusammenhängt, ob durch Bindung an dessen Phenyl- oder an dessen Naphtylgruppe.

Ich theile ohne Weiteres meine Beobachtungen mit.

Spaltung mit Salzsäure.

Victoriablau B wurde im verschlossenen Rohr mit conc. Salzsäure während 6 Stunden auf 230—250° C. erhitzt. Der erkaltete Rohrinhalt bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit und einiger

schwarzer, harziger Substanz. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich sehr starker Druck. Das ausströmmende Gas brannte angezündet mit bläulich-grüner Flamme. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben gebracht und hier mit Natriumhydroxyd versetzt. Es fiel ein hellgrauer, flockiger, beim Umschütteln compacter werdender Niederschlag aus. Diesen behandelte ich mit Wasserdampf, wobei helles Oel überging, das ich am characteristischen Geruch und durch die Ueberführung nach *Weber* mit Jod in Anilinviolett (B. X, 765) als Dimethylanilin erkannte. Der unflüchtige geschmolzene Rückstand im Kolben erstarrte beim Erkalten zu spröden Knollen. Ich zerrieb ihn fein und wusch ihn mit Wasser, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte. Die Reinigung des Körpers machte Umstände, da er in Alkohol, Benzol und Aether äusserst schwer löslich ist. Aus einer heissen Cumollösung kann er mit Petroläther in hellgelben Floken gefällt werden; allein beim Erkalten wird er wieder dunkler. Man muss den Niederschlag so rasch als möglich filtriren und im Vacuum trocknen. Auch nachher verändert er sich noch ein wenig an der Luft, indem er, bis dahin hellgelb, sich nun schwach rosenroth färbte. Löst man solches Präparat wiederholt in Cumol und fällt es durch Petroläther, so blasst die Färbung noch ziemlich stark ab.

Die Analyse ergab auf $C_{23}H_{18}N_2O$, vermuthlich a)
oder b)
stimmende Werthe.

Wenn das Resultat derselben auch an Uebereinstimmung zu wünschen übrig lässt, so scheint es doch, dass dem Körper nachfolgend angeführte Zusammensetzung zukommt, indem das mangelhafte Resultat nur der leichten Veränderlichkeit an der Luft und der schweren Reinigung zuzuschreiben ist.

a) $\begin{matrix} \diagup C_{10}H_6NH(C_6H_5) \\ CO \\ \diagdown C_6H_4NH_2 \end{matrix}$ oder b) $\begin{matrix} \diagup C_6H_4NH\,.\,C_{10}H_7 \\ CO \\ \diagdown C_6H_4NH_2 \end{matrix}$

I. 0,1836 gr. der getrockneten Substanz gaben:
0,5551 gr. Kohlensäure, entspr. 0,1514 gr. Kohlenstoff und
0,0972 gr. Wasser, entspr. 0,0108 gr. Wasserstoff.

II. 0,255 gr. Substanz lieferten 15,5 cm^3 Stickstoff bei 22° C. und 713 mm. Barometerstand, das sind 0,016435 gr. N.

		Berechnet	Gefunden I.	II.	
C_{23}	276	81,66	82,46	—	pCt.
H_{18}	18	5,33	5,88	—	„
N_2	28	8,28	—	7,98	„
O	16	4,73	—	—	„
	338	100,00			

Das Keton schmilzt bei 92° C. Die Löslichkeit ist in Alkohol, Benzol und Aether fast null; in Toluol, namentlich in heissem Cumol ist es leichter löslich.

Condensationsversuche mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin ergaben zwar eine Reaction, aber die beiden gebildeten wenig erquicklichen Substanzen liessen sich nicht krystallisiren und nicht rein erhalten. Einen ebensolchen Erfolg hatten die Versuche zur Darstellung der Acetylverbindung.

Platindoppelsalz des Ketons.

$(C_{23}H_{19}N_2OCl)_2 . PtCl_4$.

Durch Zusammengiessen einer salzsauren Lösung des Ketons mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid entstand sofort ein gelber, flockiger Niederschlag, der mit Salzsäure gewaschen und über Kalk getrocknet wurde.

Platinbestimmung.

0,2046 gr. der getrockneten Substanz lieferten beim Glühen 0,0554 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27,30	27,07 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in heissem Alkohol mässig löslich. An der Luft wird es dunkler.

Pikrat.

$C_{23}H_{18}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Dargestellt durch Vermischen der Lösungen des Ketons und der Pikrinsäure in Cumol, wobei sofort ein brauner, dichter Niederschlag ausfiel, der abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und über Paraffin getrocknet zur Analyse verwendet wurde.

Pikrinsäurebestimmung.

0,2245 gr. der trockenen Substanz lieferten:

0,0971 gr. pikrinsaures Ammon, entspr. 0,0900 gr. Pikinsäure.

	Berechnet		Gefunden
Base	338	59,62	— pCt.
Pikrinsäure . .	229	40,38	40.11 ,,
	567	100,00	

Das Pikrat ist in warmem Cumol und Alkohol mässig löslich.

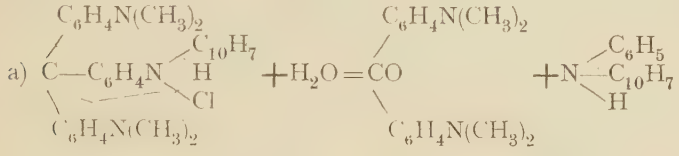
Nach den Mittheilungen von *Wichelhaus* (Ber. XIX, 107) wurden das Rosanilin, Pararosanilin und Methylviolett schon beim blossen Rückflusssieden mit Salzsaure nach folgenden Gleichungen zersetzt:

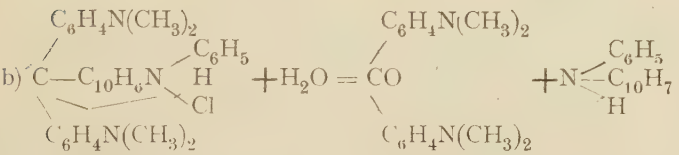
I. $COH(C_6H_4 \cdot NH_2)(C_6H_4 \cdot NH_2)(C_6H_4NH_2) = CO(C_6H_4NH_2)(C_6H_4NH_2) + C_6H_5NH_2$

II. $COH(C_6H_4 \cdot NH_2)(C_6H_4 \cdot NH_2)(C_6H_3 \cdot CH_3NH_2) = CO(C_6H_4NH_2)(C_6H_4NH_2) + C_6H_4 \cdot CH_3NH_2$

III. $COH(C_6H_4N(CH_3)_2)(C_6H_4N(CH_3)_2) + HCl = CO(C_6H_4N(CH_3)_2)(C_6H_4NCH_3 \cdot H) + C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3Cl$

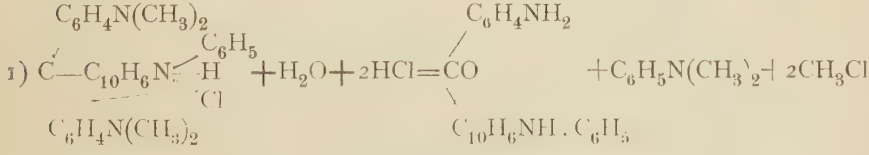
Ich erwartete unter diesen Umständen, dass das Victoriablau B je nachdem ihm die sub a) oder sub b) aufgeführte Constitutionsformel zukommt, gespalten werden würde im Sinne folgender Gleichungen:

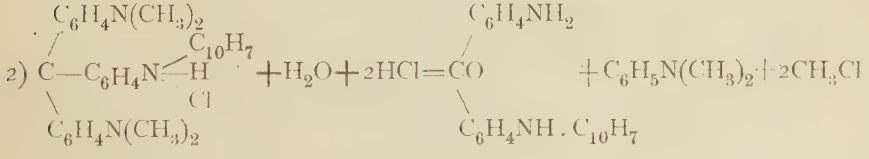




Die Bildung von Dimethylanilin und eines Ketons von der empyrischen Formel $C_{17}H_{13}NO_2$, aus dem Blau B, welche letztere sich nur auf die Constitutionsformeln:

deuten lässt, beweist natürlich das Irrthümliche der vorhin geäusserten Auffassungsweise. In der That kann die Spaltung des Victoriablaus nach Massgabe durch meine Beobachtungen nur im Sinne der einen oder der anderen nachstehender Reactionsgleichungen vorsichgegangen sein:





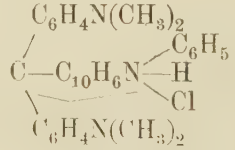
Ist das entstandene Keton ($C_{17}H_{13}NO_2$) ein phenylirtes Diamidonaphtylphenylketon, so müsste eine weitere Spaltung desselben nach der hier in Rücksicht zu nehmenden Beobachtung *Friedländer's* (Ber. XVI. 2077) gemäss Gleichung α), ist es ein naphtylirtes Diamidobenzophenon, so gemäss Gleichung β) verlaufen:

$$\alpha)\quad CO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\ C_{10}H_6NH.C_6H_5\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\ C_{10}H_6.OH\end{cases} + C_6H_5.NH_2$$

$$\beta)\quad CO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\ C_6H_4HN.C_{10}H_7\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\ C_6H_4NH_2\end{cases} + C_{10}H_7OH$$

Versuche, das Keton durch vielstündiges Erhitzen bis über 300° C. mit conc. Salzsäure oder anderseits mit Natronkalk zu spalten, blieben ganz ohne Erfolg. Irgendwelche Zersetzung des Ketons war nicht zu erkennen. Natürlich ist es unter diesen Umständen unmöglich, über die Constitution von Blau B eine sicher gegründete Meinung zu äussern.

Berücksichtigt man übrigens die von *Wichelhaus* (s. o.) aufgefundene Spaltung der Rosaniline und des Methylvioletts durch Salzsäure, so wird immerhin wenigstens wahrscheinlich, dass das Victoriablau B, wenn der Complex des Phenylnaphtylamins mit seinem Benzolkern an das centrale Kohlenstoffatom gebunden wäre, auch eine den sub I bis III angeführten Zersetzungen conforme Zerlegung erfahren hätte, d. h. in Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenyl-α-naphtylamin. Die in anderm Sinne erfolgte Spaltung, unter Bildung von Dimethylanilin und eines hochmolecularen Ketons der Formel $C_{17}H_{13}NO_2$, spricht dafür, dass das centrale C-Atom im Blau B direct mit dem Naphtylcomplex zusammenhängt gemäss Ausdruck:

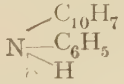


Auch einige weitere Spaltungsversuche am Blau B lassen dessen nähere Constitution noch unermittelt. Ich gedenke daher derselben nur in Kürze:

Victoriablau B wurde

1. in einer Retorte für sich, anderseits
2. in inniger Mischung mit Natronkalk erhitzt,
3. mit Zinkstaub, bei gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserstoffstromes destillirt.

Bei allen drei Versuchen erhielt ich immer in grosser Menge Dimethylanilin, welches bei ca. 192° C. überging, ferner ein dunkelgelbes, dickflüssiges, an der Luft braun werdendes und bei ca. 330 bis 335° C. destillirendes Oel. Nochmals destillirt, ging dasselbe nahezu constant (330° C.) und nur noch hellgelb gefärbt über. Auch beim längeren Aufbewahren, und selbst in einer Kältemischung, erstarrte das Oel nicht. Seine Analyse stimmte übrigens auf ein Naphtylphenylamin



0,2305 gr. Substanz lieferten:

0,7359 gr. Kohlensäure, entspr. 0,2007 gr. Kohlenstoff und 0,1327 gr. Wasser, entspr. 0,0147 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden	
C_{10}	192	87,67	87,11	pCt.
H_{13}	13	5,93	6,40	„
N	14	6,40	—	„
	219	100,00		

Das Phenyl-α-naphtylamin wird als ein in weisssen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 60° C. beschrieben. *Streiff* (Ann. Chem. Pharm. 209, 154) erwähnt, dass dieses secundäre Amin und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen eine krystallisirte Acetylverbindung bilden, welche bei 114—115° C. schmilzt. Ich erhielt aus meinem Präparate unter gleichen Umständen dasselbe acetylirte Derivat. Hiernach darf der Ausgangskörper mit

Sicherheit als das Phenyl-α-naphtylamin bezeichnet werden. Dass dasselbe nicht erstarrte, beruht vermuthlich auf einer geringen Verunreinigung.

Ich habe schliesslich das Blau B durch Erhitzen mit Iodwasserstoffsäure in Gegenwart von rothem Phosphor auf 200° C. zu spalten versucht; doch erzielte ich unter diesen Umständen harzige Substanz, Jodmethyl und als Hauptproduct Dimethylanilin.

Wegen Semesterschluss war ich verhindert, die Untersuchungen über die Constitution des Victoriablau B fortzusetzen. Ich werde dieselben jedoch späterhin wieder aufnehmen, um die Frage der Verkettung zu einem hoffentlich günstigen Abschluss zu bringen.

Uebersicht
der von mir untersuchten Verbindungen.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon

lieferte:

I. *bei der Reduction*

a) mit nascirendem Wasserstoff:

Tetramethyldiamidobenzhydrol $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ CH\,.\,OH\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ Sch.-P 96° C.

Hydrochlorat $C_{17}H_{22}N_2O\,.\,HCl$.

Platindoppelsalz $(C_{17}H_{23}N_2OCl)_2PtCl_4$.

Pikrat $C_{17}H_{22}N_2O\,.\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

b) mit Zinkstaub:

Tetramethyldiamdodiphenylmethan $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ CH_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ Sch.-P 98° C.

II. *bei der Nitrirung:*

Tetramethyldimidomononitro-benzophenon $\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2\\ CO\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ Sch.-P. 144° C.

Dieses gab bei der Reduction mit Zinnsalz und Salzsäure:

Tetramethyltriamidobenzophenon $\begin{matrix}C_6H_3\,.\,NH_2\,.\,N(CH_3)_2\\ CO\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ Sch.-P. 82° C.

Pikrat $C_{17}H_{21}N_3O\,.\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Platinsalz $(C_{17}H_{22}N_3OCl)_2PtCl_4$.

III. *bei der Einwirkung von Brom:*

Tetramethyldiamidotetra-brombenzophenon $\begin{matrix}C_6H_2Br_2N(CH_3)_2\\ CO\\ C_6H_2Br_2N(CH_3)_2\end{matrix}$ Sch.-P. 172° C.

IV. *mit Benzoylchlorid:*

Di-benzoylmethylamido-benzophenon

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N<\begin{array}{l}CO\,.\,C_6H_5\\ CH_3\end{array} \\ CO \\ \diagdown C_6H_4N<\begin{array}{l}CO\,.\,C_6H_5\\ CH_3\end{array} \end{array}$$

Sch.-P. 102° C.

V. *mit Jodmethyl:*

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_3J \\ CO \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_3J \end{array}$$

Sch.-P. 105 C.

Aehnlich wirkte Jodmethyl auch auf das Carbinol:

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_3J \\ CO\,.\,OH \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_3J \end{array}$$

Sch.-P. 195 C.

VI. **Condensationsprodukte.**

A. Aus dem Carbinol und salzsaurem Anilin:

Tetramethyltriamidotriphenyl-methan

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Sch.-P. 65° C.

Hydrochlorat: $C_{23}H_{27}N_3\,.\,2HCl$.

Platindoppelsalz: $C_{23}H_{27}N_3\,.\,2HCl\,.\,PtCl_4$.

Pikrat: $C_{23}H_{27}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Benzoylverbindung: $$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CH\,.\,C_6H_4NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Sch.-P. 128° C.

Jodmethylat: $$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_3J \\ CH\,.\,C_6H_4N(CH_3)_3J \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_3J \end{array}$$

Sch.-P. 172° C.

B. Aus dem Keton mit Phenyl-α-naphtylamin

Tetramethyltriamidodiphenyl-α-naphtylcarbinol

Farbbase des Victoriablau B: $$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C\,.\,OH\,.\,C_{10}H_6NH(C_6H_5) \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Sch.-P. 95° C.

Hydrochlorat (Victoriablau B): $C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2(C_{10}H_6NH.C_6H_5)Cl$

Platindoppelsalz: $(C_{33}H_{32}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Pikrat: $C_{33}H_{32}N_3O.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Leukobase: $CH(C_6H_4N(CH_3)_2)_2(C_{10}H_6NH(C_6H_5))$

Pikrat: $C_{33}H_{33}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Platindoppelsalz: $(C_{33}H_{34}N_3Cl)_2PtCl_4$.

C. Aus dem Keton mit Methylphenyl-α-naphtylamin

Pentamethylphenyltriamidodiphenyl-α-naphtylcarbinol

Farbbase Victoriablau IV R: $COH(C_6H_4N(CH_3)_2)_2(C_{10}H_6N(C_9H_5.CH_3))$ Sch.-P. 77° C.

Hydrochlorat (Victoriablau IV R): $C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2(C_{10}H_6N(C_6H_5.CH_3))Cl$

Pikrat: $C_{34}H_{35}N_3O.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Platindoppelsalz: $(C_{34}H_{34}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Leukobase: $CH(C_6H_4N(CH_3)_2)_2(C_6H_5.CH_3)$

Pikrat: $C_{34}H_{35}N_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Platindoppelsalz: $(C_{34}H_{35}N_3Cl)_2PtCl_4$.

VII. *Spaltungen des Victoriablau B.*

a) mit Salzsäure; Spaltungsprodukte:

α) Chlormethyl, β) Dimethylanilin,

γ) $CO(C_{10}H_6NH(C_6H_5))(C_6H_4NH_2)$, Salze davon;

Platindoppelsalz: $C_{23}H_{19}N_2OCl \cdot PtCl_4$

Pikrat: $C_{23}H_{18}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

b) Erhitzen des Victoriablau für sich.

c) „ „ „ mit Natronkalk.

d) „ „ „ „ Zinkstaub.

e) „ „ „ „ Jodwasserstoffsäure.

Bei diesen letzten vier Versuchen erhielt ich immer als Hauptproduct Dimethylanilin und bei den Versuchen b, c, d überdies Phenyl-α-naphtylamin als zweites Produkt.